Глава 10

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВОДЫ

10.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭМИССИОННЫМ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

Пламенно-фотометрический (эмиссионный) метод был впервые предложен Бунзеном и Кирхгофом еще в середине прошлого века. Он основан на измерении интенсивности излучения возбуждаемых в пламени атомов. Дальнейшим развитием пламенно-фотометрического метода стал атомно-абсорбцион-ный анализ. Этот метод, основанный на поглощении характеристического излучения невозбужденными атомами, был предложен в 1955 г. австралийским ученым А. Уолшем, разработавшим оригинальный источник монохроматического цвета – лампу с полым катодом.

Принятие закона "Об обеспечении единства измерений" поставили лаборатории перед необходимостью внедрения современных и общепринятых в мире методов исследования, в частности методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии.

Представленные в данной главе методы основываются на использовании различных типов спектрометров. При этом в качестве атомизатора используются разные источники излучения.

ПРИНЦИПЫ МЕТОДОВ

При распылении в пламени раствора, содержащего соли металлов, растворитель испаряется, а соли распадаются на атомы и простые молекулы. По прошествии 10^{-3} с возбужденный электрон возвращается в основное состояние, излучая свет с характеристическим спектром. Число возбужденных атомов составляет менее 1 % от общего числа атомов определяемого элемента в пламени. При повышении температуры их количество увеличивается и интенсивность излучения усиливается. Интенсивность излучения зависит от концентрации

элемента в пробе. Это свойство атомов используется в пламенно-фотометрическом методе анализа.

В атомно-абсорбционном методе (AAS) термическая энергия пламени также используется на испарение растворителя и разложение соединений на атомы. Но в отличие от метода пламенной фотометрии, здесь представляют интерес атомы, находящиеся в пламени, в основном, невозбужденном состоянии. Они способны поглощать (абсорбировать) характеристическое излучение, эмиссированное дополнительным источником при возбуждении в нем атомов анализируемого элемента.

В основе метода лежит эффект резонансного поглощения излучения определенной длины волны свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар исследуемого образца. Атомы элемента, находящегося в невозбужденном стабильном состоянии, способны селективно поглощать световую энергию определенной длины волны, переходя из основного состояния в верхнее – возбужденное.

Оптическую плотность поглощающей среды называют абсорбцией. При фиксированной толщине поглощающего слоя и выбранной для этого элемента длине волны проходящего излучения величина абсорбции линейно зависит от концентрации определяемого компонента. Этот факт и лежит в основе атомно-абсорбционного анализа.

Для успешной реализации этого метода для каждого определяемого компонента необходимо иметь источник резонансного излучения, которое избирательно поглощается только этим элементом. В настоящее время в качестве источников резонансного излучения наиболее широко используются лампы с полым катодом, в которых излучают возбужденные атомы именно того элемента, который подлежит определению.

Определяемый компонент находится в исследуемом образце часто в виде соединений. Для эффективного поглощения резонансного излучения его необходимо перевести в элементное состояние. Для этой цели служат атомизаторы, в которых за счет высокой температуры (порядка 2000–3000 °C) образец переводят в атомные пары. На практике обычно используется высокотемпературное пламя (воздух-ацетилен, динитроксид-ацетилен) или электротермический атомизатор типа графитовой печи. Таким образом, увеличение любым путем числа атомов в пламени приводит к увеличению чувствительности определения, как в пламенно-фотометрическом, так и атомно-абсорбционном методах. Увеличение числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном

состоянии, приведет к увеличению чувствительности эмиссионного метода и к уменьшению чувствительности абсорбционного и наоборот. Пламенно-фотометрический метод используется, главным образом, для определения щелочных металлов, для возбуждения которых не требуется очень высокая температура пламени. Возможности атомно-абсорбционного метода значительно шире.

В настоящее время в эмиссионном и абсорбционном методах применяют одну и ту же аппаратуру; устройства для испарения пробы, выделения излучения соответствующей длины волны, измерения и записи интенсивности этого излучения. Кроме того, для атомно-абсорбционного метода требуется дополнительный источник света, излучение которого поглощается атомами определяемого элемента.

Распыление проб – общий этап анализа эмиссионным и абсорбционным методами. Способ распыления должен обеспечить введение в пламя воспроизводимого количества раствора. Используют два типа распылителей – со сливом и с обратным потоком. В первом случае раствор распыляют в токе воздуха, направленном перпендикулярно к оси капилляра подающего раствор. При этом большие капли жидкости собираются в конденсационной камере и удаляются посредством механического слива, а мелкие поступают на горелку.

В распылителях с обратным потоком для экономии раствора конденсат собирается и возвращается обратно в пробу. При этом распылитель и горелка составляют одно целое. После распыления пробы растворитель испаряется, а соли разлагаются (атомизируются) на атомы или молекулы, способные поглощать или излучать свет. В качестве испарителя и атомизатора чаще всего применяют пламя. Однако существуют и другие методы атомизации, в частности при анализе твердых проб. Метод испарения твердых веществ с использованием высокотемпературной печи широко применяется в атомной абсорбции. При этом пробу выпаривают досуха на торце угольного электрода, который вводится в цилиндрическую печь, нагретую до 2000–3000 °С. Электрод одновременно нагревают дугой постоянного тока. Одно из преимуществ этого метода – возможность продувки печи инертным газом для предотвращения образования труднолетучих оксидов.

Устройство для выделения линии спектра должно обеспечить отделение линии излучения определяемого элемента от спектральных линий других элементов и фона. Для этой цели используются монохроматоры, полосу пропускания которого можно менять, варьируя широту входной и выходной щелей.

Применение светофильтров в настоящее время ограничено, так как они имеют значительную область пропускания, и следовательно, недостаточную селективную способность.

В настоящее время для измерения эмиссии и абсорбции пламени используют фотоумножители.

Эмиссионным и атомно-абсорбционным способами определяются элементы (металлы), которые являются наиболее трудоемкими для химического определения.

В настоящее время более прогрессивным является метод атомной абсорбции. Однако многие химические лаборатории отрасли оснащены пламенными фотометрами, которые надежно позволяют определять щелочные металлы (калий, натрий), как наиболее эффективные показатели обводнения скважин при разработке месторождений.

Отбор проб. Отбор проб производится согласно "Требованиям к отбору проб". Пробы отбирают в предварительно вымытую и ополоснутую исследуемой водой посуду. Допустимо использовать, как посуду из белого стекла, так и полиэтиленовые бутылки. Предварительное консервирование при определении щелочных металлов не проводится, поэтому выполнение анализа возможно из пробы, отобранной на общее определение. Пробу подкисляют азотной кислотой до pH = 3. Допускается подкисление соляной кислотой. Если вода мутная, ее фильтруют через плотный фильтр. Сосуд плотно закрывают, доставляют в лабораторию и хранят в темном месте.

Мешающие влияния. Определению мешает высокая концентрация органического вещества, которое образует в высокоминерализованных водах с искомыми микрокомпонентами – металлами комплекс соединения. Для устранения мешающего влияния, пробы подкисляют смесью 50 % азотной и соляной кислот, добавляют 30 % перекиси водорода (примерное количество 2 $мг^3$ на 100 $мг^3$ пробы) и подвергают пробу разложению в микроволновой печи. Допустимо проводить выпаривание пробы на водяной бане до половины исходного объема.

Для удаления взвеси, засоряющей распылитель прибора при проведении определения, пробу перед определением отфильтровывают.

При определении содержания щелочных металлов щелочноземельные элементы создают помехи, которые можно уменьшить добавлением 0,1 моль раствора сульфата алюминия.

При определении стронция большое влияние на чувствительность метода оказывает содержание кальция. Для подавления влияния кальция на интенсивность излучения стронция можно использовать 0,5 моль раствора хлористого аммония.

Таблица 10.1

Приготовление стандартных растворов и эталонных шкал

Элемент, используемая соль	Основные стандартные растворы		Эталонная шкала, мг/дм^3 (готовят разбавлением)	
	Навеска соли, г/дм^3	Способ приготовления (в мерной колбе на 1 г/дм^3)	Диапазон	Растворитель
Натрий	2,4516	Растворить при обычных условиях	Индивидуально, в зависимости от концентрации в воде	Вода
Калий	1,9070	То же	0,5–1,0–2,0–5,0–10,0–20,0–40,0–50,0	Вода
Рубидий	1,4147	Смочить водой и добавить HCl до растворения, слегка нагреть до удаления CO_2, затем разбавить водой до объема 1 дм^3	0,05–0,1–0,2–0,4–0,6–0,8–1,0	Вода
Литий	5,3233		0,1–0,5–1,0–2,0–5,0–10,0	Вода
Стронций	1,9991	То же		Вода
Железо	8,635	Растворяют в 25 см^3 серной кислоты (150 г/дм^3) и доводят объем водой до 1 дм^3	0,1–0,25–0,5–1,0–2,5–5,0	Вода
Кобальт	0,40	Растворяют в 25 см^3 воды, приливают 5 см^3 соляной кислоты, доводят до 1 дм^3	0,1–0,25–0,5–1,0–2,0	Вода
Медь	3,929	Растворяют в 25 см^3 воды, содержащей 1 см^3 серной кислоты, доводят до 1 дм^3	0,1–0,2–0,4–0,5–1,0	0,001 н серная кислота
Никель	4,785	То же	0,1–0,25–0,5–1,0–2,5–5,0	”
Свинец	1,600	Растворяют в 25 см^3 воды, содержащей 2 см^3 азотной кислоты, доводят до 1 дм^3	0,25–0,5–1,0–2,0–5,0	0,001 н азотная кислота
Серебро	0,787	Доводят водой до 1 дм^3	0,01–0,05–0,1–0,25–0,5–1,0	Вода
Цинк	1,000	Растворяют в соляной кислоте (1:1), доводят объем соляной кислотой (10 г/дм^3) до 1 дм^3	0,1–0,2–0,2–0,5	Раствор соляной кислоты (10 г/дм^3)

Если мешающее влияние посторонних ионов достаточно сильное, используют метод стандартных добавок (см. далее).

Реактивы. Для анализа используют реактивы только аналитической квалификации и дистиллированную воду.

Азотная кислота HNO_3.

Азотная кислота, 0,001 н. Готовят из фиксанала разбавлением.

Соляная кислота HCl.

Соляная кислота, 10 г/дм^3. 2,4 см^3 соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят водой до метки.

Серная кислота H_2SO_4.

Серная кислота, 0,001 н. Готовят из фиксанала разбавлением.

Соли для приготовления эталонных шкал.

Хлористый натрий NaCl.

Хлористый калий KCl.

Хлористый рубидий RbCl.

Литий углекислый Li_2CO_3.

Стронций углекислый $SrCO_3$.

Цинк гранулированный Zn.

Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Квасцы железоаммонийные $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Свинец азотнокислый $Pb(NO_3)_2$.

Кобальт хлористый $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$.

Стандартные растворы должны сохраняться в химически инертных сосудах, таких как полиэтиленовые бутылки. Если использовать стеклянную посуду, то при хранении в стандартные растворы могут попасть следы щелочей из стекла. Растворы нужно готовить в мерных колбах 1 дм^3, тщательно, с предельной осторожностью, поскольку, чем точнее приготовлен стандартный раствор, тем выше точность анализа.

Для приготовления стандартных растворов удобно использовать государственные стандартные образцы водных растворов (ГСО), предназначенные для градуировки, проверки и аттестации средств измерения в водных средах, а также для контроля показателей точности измерений, выполненных по МВИ.

Рабочие стандартные растворы готовят разбавлением основных стандартных растворов в мерных колбах (табл. 10.1).

Проведение анализа

Подготовка прибора к работе должна производиться строго по инструкции, прилагаемой к прибору. Особое внимание следует обратить на следующие операции:

тщательно устанавливают длину волны аналитической линии;

правильную установку длины волны для каждого индивидуального прибора устанавливают по максимуму абсорбции стандартного раствора (максимум отклонения стрелки измерителя энергии);

соотношение ацетилена и сжатого воздуха устанавливают экспериментально по максимуму абсорбции стандартного раствора;

правильность выбора ширины щели проверяют по максимуму отклонения стрелки микроамперметра;

после каждого измерения обязательно контролируют чистоту горелки и распылительной системы по дистиллированной воде, добиваясь возврата стрелки регистрирующего устройства в нулевое положение;

контролируют качество работы распылителя по скорости и равномерности распыления раствора при двухкратном измерении стандартного раствора;

проверяют наличие запирающего слоя воды в сливном шланге;

проверяют стабильность работы прибора повторным измерением нулевой и стопроцентной абсорбции до стабилизации измеряемой величины.

В начале работы нужно откалибровать прибор с помощью серии рабочих стандартных растворов на определение искомого компонента. Нулевые показания прибора устанавливаются по дистиллированной воде, а чувствительность метода регулируется так, чтобы стандарт с наивысшим содержанием элемента соответствовал определенным показаниям регистрирующего прибора (не зашкаливать).

Для обеспечения работы прибора в лаборатории должна быть предусмотрена система подачи сжатого воздуха и горючего газа.

После соответствующей подготовки прибора приступают к анализу проб. Пробу, если необходимо, отфильтровывают и разбавляют или концентрируют в зависимости от выбранной методики. Сначала измеряют стандартные растворы в порядке возрастания содержания определяемого элемента (4–5 стандартов), а затем – анализируемые пробы воды. После каждого

замера пробы (стандартного раствора) промывают горелку, измеряют величину абсорбции "холостой пробы" (дистиллированная вода) до получения стабильного измерения, повторяют 2–4 раза и результат измерения усредняют. Из величины абсорбции измеряемой пробы вычитают величину абсорбции "холостой пробы".

Стандартные растворы измеряют в течение всего периода работы через каждые 5–10 проб в зависимости от стабильности показаний.

Построение калибровочного графика. Для каждого определяемого элемента строят калибровочный график.

Полученный график иногда воспроизводится изо дня в день, но при условии, что поток газов в горелку установлен без отклонений. Здесь нельзя дать четких рекомендаций, так как работа с каждым индивидуальным прибором имеет свои особенности. В общем случае графики нужно время от времени перепроверять.

Обработка результатов

В случае прямого определения содержание определяемого элемента в пробе находят непосредственно по графику. Если перед анализом объем пробы был изменен разбавлением или концентрированием, то результат X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot n,$$

где a – массовая доля элемента, найденная по калибровочному графику; n – разведение.

Пример расчета. Для определения железа пробу исследуемой воды объемом 5 см^3 разбавили до объема 20 см^3. Величина концентрации железа по графику составила 4 мг/дм^3:

$$X = 4 \cdot 20 : 5 = 16 \text{ мг/дм}^3.$$

Способ стандартных добавок. Этот способ рекомендуется применять, если мешающее влияние компонентов, содержащихся в растворе настолько велико, что достоверное определение содержания искомого элемента прямым способом оказывается невозможным. При проведении определения в качестве стандартных шкал используются сами пробы с фиксированными добавками определяемого компонента. Для проведения определения в этих случаях в две мерные колбы одинаковой вместимости отбирают равные аликвотные части исследуемого раствора. В одну колбу добавляют известное количество опре-

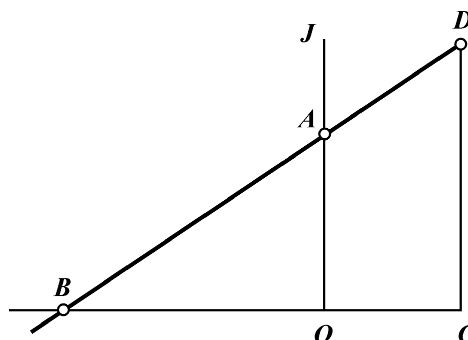


Рис. 10.1. Графический расчет концентрации элемента в пробе при работе по методу добавок

деляемого компонента (например, 5 мг/дм^3) и обе пробы доводят водой до равного объема. Затем определяют показание прибора для каждого раствора. Графический способ определения по методу добавок состоит в том, что по оси абсцисс откладывают концентрации, а по оси ординат – отсчеты, полученные регистрирующим устройством (рис. 10.1). Отрезок OA соответствует отсчету для исследуемой пробы, отрезок CD – для пробы с добавкой. Соединив точки A и D прямой линией, продолжают ее до пересечения с осью абсцисс в точке B. Отрезок OB – x мг/дм^3 соответствует концентрации определяемого компонента в пробе.

Для большой точности можно сделать не один раствор с добавкой, а два с различными добавками (например, 5 и 10 мг/дм^3). Получив отсчеты, вычисления проводят по обеим добавкам, затем берут средний результат.

Пример расчета. При определении лития методом добавок получены следующие значения отсчетов микроамперметра:

Раствор пробы – 7 мА.

Раствор пробы с добавкой 5 мг/дм^3 – 16 мА.

Раствор пробы с добавкой 10 мг/дм^3 – 25 мА.

Отсюда отсчет для раствора пробы, в которую введено 5 мг/дм^3 Li равен 9 делениям. Отсчет для пробы, в которую введено 10 мг/дм^3 Li равен 18 делениям.

Содержание лития в пробе по раствору с добавкой 5

$$X = 5 \cdot 7 : 9 = 3{,}9 \text{ мг/дм}^3;$$

по раствору с добавкой 10

$$X = 10 \cdot 7 : 18 = 3{,}9 \text{ мг/дм}^3.$$

10.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНОЙ ПЛАЗМОЙ

Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой занимает почетное место в ряду самых эффективных и массовых методов химического анализа. Это высокочувствительный, многоэлементный, производительный, гибкий метод анализа, позволяющий получать воспроизводимые результаты с малой абсолютной погрешностью при определении как микро-, так и макроконцентраций элементов в самых разных по составу объектах. Он позволяет одновременно определять большое число элементов (до 70), обладает низкими пределами обнаружения (10^{-7}–10^{-4} г/дм^3), и широким диапазоном определяемых концентраций (10^{-6}–10 г/дм^3).

Аналитические характеристики метода обеспечиваются источником возбуждения – высокочастотным индукционным разрядом в аргоне при атмосферном давлении, который обладает хорошей временной стабильностью, высокой температурой и обеспечивает эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализа.

Источником возбуждения в этом методе является безэлектродный высокочастотный разряд в аргоне, созданный и поддерживаемый в специальной плазменной горелке (плазмотроне), представляющей собой сборку из трех, реже из двух, концентрически расположенных тщательно подогнанных кварцевых трубок. В зазор между ними подается охлаждающий поток газа (аргона или молекулярного газа), по центральной трубке передается транспортирующий поток, который переносит аэрозоль в плазму. Для возбуждения разряда необходима предварительная ионизация газа, для чего обычно используют высоковольтную искру. После того как газ стал электропроводным, возникает разряд, энергия в который подается магнитным полем, который индуцируется током высокой частоты. Описанный разряд называют индукционным. Поток аргона, подаваемый в зазор между трубками, с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения. Анализируемое вещество в виде аэрозоля подается в потоке аргона по центральной трубке, осушается, диссоциирует и атомизируется. Образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние и частично ионизируются. Плазменная горелка имеет систему регулировки газовых потоков и ввода пробы (распылитель растворов, генератор гибридов и пр.). В

комплект атомно-эмиссионного спектрометра входят также спектральный прибор (многоканальный квантометр или сканирующий монохроматор), фотоприемники и электронные блоки для усиления и интегрирования сигналов, и, наконец, электронно-вычислительная машина с устройствами для управления спектрометром и обработки информации. В настоящее время на базе индукционной плазмы создаются три спектральных метода анализа: плазма используется как источник возбуждения в атомно-эмиссионной спектрометрии, как атомизатор в атомно-флуоресцентной спектрометрии и как источник ионов в масс-спектрометрии.

В целом метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой (АЭмС и ИнП) предназначен для определения химических элементов, растворенных или суспензированных в жидкости. Он позволяет анализировать как водные, так и органические растворы, хотя анализ органических растворов сложнее, чем водных. При анализе измеряют стационарные сигналы, поэтому при измерениях расходуется несколько миллилитров жидкости, причем объем пробы зависит от числа определяемых элементов. Метод, в принципе, позволяет определять все металлы, хотя определение низких содержаний щелочных элементов (особенно рубидия) затруднительно. Для определения бора, фосфора, азота и серы необходимо использовать вакуумированные спектрометры или создавать в них бескислородную атмосферу (заполнять азотом или аргоном). Из галогенов при обычных условиях определяется только йод. Кислород, водород, как правило, не определяются.

Метод дает возможность определять одновременно большое число элементов. Однако при этом остро встает проблема мешающих влияний – одна из самых сложных в этом виде анализа. Поэтому при работе пользователь должен заранее решить, что для него важнее: определение большого числа элементов в различных по составу объектах или высокая точность анализа.

АЭмС и ИнП – чувствительный метод анализа и пределы обнаружения его низки. Однако при оценке пределов обнаружения необходимо учитывать, что они зависят от характера источника возбуждения (частоты генератора, типа горелки, состава использованных газов), от типа распылителя, от характеристик спектрометра, от использования специальной техники ввода проб, от типа пробы.

Правильность анализа при корректной пробоподготовке в значительной степени определяется качеством использованных

градуировочных растворов. При этом с небольшой погрешностью (порядка 10 %) можно использовать простые градуировки, например, водные растворы определяемых элементов. Достижение погрешностей менее 10 % требует значительных усилий. Подготовительные операции (приготовление шкал и пр.) аналогично работе на атомно-абсорбционном спектрометре.

10.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Ионометрические определения проводят в водах различного генетического типа, прозрачных цветных, мутных с минерализацией до 1000 мг/дм^3.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб" в стеклянную или полиэтиленовую посуду.

Сущность метода. Метод основан на возникновении концентрационного электрического потенциала на границе между селективным электродом и раствором, содержащим определяемый ион. Для нахождения потенциала с помощью прибора – иономера измеряют электродвижущую силу (эдс), возникающую между селективным электродом и электродом сравнения, помещенными в анализируемый раствор. Электродная функция описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - 2{,}3\ RT/(F \cdot \lg a),$$

где E – эдс анализируемого раствора; E_0 – эдс раствора с активностью определяемого иона, равной 1; 2,3 RT/F – крутизна и чувствительность функции; a – активность определяемого иона.

Для перехода от активности к концентрации выравнивают коэффициенты активности в измеряемых растворах путем добавления инертного электролита (буферного раствора) с высокой ионной силой.

Пределы линейного диапазона концентраций определяют путем построения калибровочного графика, при этом функцию электрода можно представить, как зависимость от концентрации.

Определение ионов галогенов и калия

Мешающие влияния. Работе электродов мешают примеси конденсата, нефти, технических жидкостей, используемых при разработке месторождения (метанол, ДЭГ, СПАВ, ингибиторы

и др.). В случае образования на электродах органических пленок, мешающих работе, электроды тщательно промывают растворителями, кислотами или щелочами. Затем выдерживают в дистиллированной воде. Функцию электродов восстанавливают путем вымачивания их в специальных растворах:

Элемент........................	F^-	J^-	Br^-	K^+
Раствор для вымачивания....	KF	KJ	KBr	KCl

Неорганические ионы, мешающие определению компонентов, приведены в табл. 10.2.

Для увеличения точности метода при высоких содержаниях мешающих компонентов в качестве основы для построения шкалы сравнения используют исследуемую воду. Допустимо применение стандартного метода добавок.

Насыщенный раствор хлористого калия, которым заполняют вспомогательный электрод, может завышать концентрацию определяемых компонентов. Поэтому применяют "солевые мостики", представляющие собой стеклянную трубочку, вытянутую с одной стороны до размеров капилляра, в другой конец ее вставляют вспомогательный электрод. "Солевой мостик" заполняют 0,1 н раствором KNO_3, который периодически меняют. При определении концентрации калия вспомогательный электрод заполняют насыщенным раствором $CaCl_2$.

Реактивы. Используют реактивы аналитической квалификации и свежеприготовленную дистиллированную воду.

Калий хлористый KCl, насыщенный раствор. В химический стакан вместимостью 100 $см^3$ наливают треть дистиллированной воды. Небольшими порциями при постоянном помешивании добавляют калий хлористый до полного насыщения.

Кальций хлористый $CaCl_2$, насыщенный раствор. Готовится так же, как и хлористый калий.

Калий азотнокислый KNO_3, раствор 0,1 н (применяют для регулирования ионной силы при определении йода и брома). Растворяют 1,01 г азотнокислого калия в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят водой до метки.

Кальций хлористый $CaCl_2$, раствор 1 м (применяют для ре-

Таблица 10.2

Компонент-ион	Ионы, мешающие определению
Фтор	Алюминий, железо, магний, кальций
Йод	Сульфиды, цианиды, хлориды, бромиды
Бром	Сульфиды, цианиды, хлориды, бромиды
Калий	Натрий (при соотношении 1:200)

гулирования ионной силы при определении иона калия). 11,1 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят водой до метки.

Буферный раствор для регулирования ионной силы при определении фторидов: хлористый натрий, NaCl; уксусная кислота, CH_3COOH (плотность – 1,05 г/$см^3$); натрий уксуснокислый, CH_3COONa; натрий лимоннокислый, NaOOCC(OH)×$\times(CH_2COONa)_2 \cdot 5{,}5H_2O$. В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ воды, добавляют 58 г хлористого натрия, 57 $см^3$ уксусной кислоты, 61 г натрия уксуснокислого, растворенного в небольшом количестве воды, 0,3 г натрия лимоннокислого и доводят объем до 1 $дм^3$. pH приготовленного раствора – 5, ионная сила – 1,75 моль/г. Срок годности буферного раствора 6 мес.

Натрий фтористый NaF, основной стандартный раствор (для определения фторидов), содержащий фториды 1 мг/$см^3$. 2,21 г NaF, предварительно высушенного в течение 2 ч при температуре 105–110 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки водой.

Калий йодистый KI, основной стандартный раствор (для определения йода), содержащий йодиды 1 мг/$см^3$. 1,308 г йодистого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве воды, доводят водой до метки, перемешивают.

Калий бромистый KBr, основной стандартный раствор (для определения брома), содержащий бромиды 1 мг/$см^3$. 1,489 г бромистого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве воды, доводят водой до метки, перемешивают.

Калий хлористый KCl, основной стандартный раствор (для определения калия), содержащий калий 1 мг/$см^3$. 1,907 г KCl, высушенного при t = 110 °С в течение 1–2 ч, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и водой до метки.

Подготовка электродов. Новые и длительное время неиспользуемые электроды погружают на 24 ч для вымачивания в стандартные растворы.

Буферные и контрольные растворы, применяемые для проверки электродов, при многократном применении могут изменять значения концентраций.

Электрод сравнения в перерыве между работами хранят в дистиллированной воде. Измерительные электроды хранят в сухом состоянии закрытыми предохранительным колпачком.

Проведение анализа

Для проведения измерения закрепляют электроды в специальных держателях. Отбирают в стакан 45 см^3 исследуемой воды, добавляют 5 см^3 соответствующего определяемому элементу раствора для регулирования ионной силы (табл. 10.3), перемешивают.

Погружают электроды в исследуемый раствор, через 3 мин записывают показания прибора. После каждого определения электроды тщательно промывают дистиллированной водой, капли влаги удаляют фильтровальной бумагой.

Построение калибровочных графиков. Калибровочная шкала для фтора: в мерные колбы вместимостью 1 дм^3 пипетками вносят 0; 0,1; 0,2; ...; 1,0 см^3 основного стандартного раствора, доводят дистиллированной водой до 1 дм^3, что соответствует массовой концентрации фтора 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,0 мг/дм^3.

Калибровочная шкала для йода: в мерные колбы вместимостью 1 дм^3 пипетками вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 20,0 см^3 основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации йода 0,0; 0,5; 1,0; ...; 20,0 мг/дм^3.

Калибровочная шкала для брома: в мерные колбы вместимостью 1 дм^3 пипетками вносят 0; 1,0; 2,0; ...; 100,0 см^3 основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации брома 0,0; 1,0; 2,0; ...; 100,0 мг/дм^3.

Калибровочная шкала для калия: в мерные колбы вместимостью 1 дм^3 пипетками вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 100,0 см^3 основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации калия 0,0; 0,5; 1,0; ...; 100,0 мг/дм^3.

Далее поступают как в проведении анализа (45 см^3 стандартного раствора и 5 см^3 соответствующего раствора для регулирования ионной силы).

Для достижения большей объективности замеры стандартных растворов производят дважды: первый раз – в порядке убывания концентраций замеряемого компонента, второй – в

Таблица 10.3

Растворы для регулирования ионной силы

Определяемый элемент	Раствор для регулирования ионной силы	Объем пробы, см^3	Объем раствора для регулирования ионной силы, см^3
Фтор	Ацетатный буферный раствор натрия	25	25
Йод	0,1 н KNO_3	45	5
Бром	0,1 н KNO_3	45	5
Калий	$CaCl_2$ или NaCl, 1 н	45	5

порядке возрастания. Для активизации электродов и получения быстрой воспроизводимости результатов при замерах в порядке убывания компонентов электроды после каждого замера отмывают дистиллированной водой и обсушивают фильтровальной бумагой. Для замера стандартных растворов при последовательном увеличении концентраций, отмывание водой после каждого замера не производится, достаточно лишь обсушить электроды фильтровальной бумагой.

После проведения замеров строят калибровочные графики. По оси абсцисс откладывают концентрацию измеряемого компонента в стандартных растворах, мг/дм^3, по оси ординат – величину потенциала, мВ.

Поскольку характеристики селективных электродов изменяются со временем, перед работой необходимо каждый раз заново строить калибровочный график.

По графику определяют концентрацию ионов в исследуемой пробе.

Обработка результатов

Содержание искомых элементов X (мг/дм^3) определяют по формуле

$$X = a \cdot b,$$

где a – массовая концентрация элемента, найденная по калибровочному графику, мг/дм^3; b – разведение.

Чувствительность метода определяется нижним пределом чувствительности прибора, применяемого для определения, типом электродов. Крутизна функции должна быть не менее 25 мВ на единицу концентрации определяемого компонента.

Пример. При определении калия к 45 см^3 разбавленной пробы (b = 2) добавлено 5 см^3 буферного раствора $CaCl_2$; показание прибора – 38 мВ; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация калия – 5 мг/дм^3.

$$X = 5 \cdot 2 = 10 \text{ мг/дм}^3.$$

Определение сульфидной серы (H_2S, HS^-, S^{2-}) с сульфид-селективным электродом

Представленный метод является надежным, экспрессным определением измерения содержания сульфидной серы в природных и сточных водах.

Отбор проб. В момент отбора пробы разбавляют антиокислительным буфером в соотношении 1:1. Смесь хранят в плотнозакрытой емкости при температуре 3–4 °С не более недели.

Диапазон измерения содержания сульфид-иона 0,003–320 мг/дм^3 при величине рН 13–14 единиц.

Реактивы. Гидроокись натрия.

Аскорбиновая кислота.

Приготовление буфера антиокислителя. В мерной колбе на 1 дм^3 растворяют 80 г NaOH и 72 г аскорбиновой кислоты. После охлаждения объем доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в полиэтиленовой емкости в холодильнике не дольше месяца.

Натрий сульфид, кристаллогидрат.

Приготовление исходного раствора сульфида с концентрацией 10^{-1} моль/дм^3. Навеску 24,00 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ переносят в мерную колбу на 1 дм^3, добавляют 40 г NaOH и 36 г аскорбиновой кислоты, растворяют в дистиллированной воде, охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Хранят в полиэтиленовой емкости в холодильнике не дольше месяца.

Приготовление градуировочных растворов сульфида с концентрацией 10^{-2}–10^{-3}–10^{-4}–10^{-5}–10^{-6}–10^{-7} моль/дм^3. Эти растворы готовятся последовательным разбавлением в 10 раз исходного стандартного раствора в день анализа. Для этого в мерную колбу на 100 см^3 вносят 10 см^3 на порядок более концентрированного раствора, добавляют 50 см^3 буфера – антиокислителя и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают. Из полученного раствора готовят следующий, и т.д.

Проведение анализа

В стаканчик на 100 см^3 помещают разбавленную в 2 раза антиокислительным буфером пробу и проводят замер концентрации сульфидов. Содержание сульфидов в пробе будет равно удвоенному замеренному значению. Окончательный результат равен среднему из двух параллельных определений.

Построение градуировочного графика. Градуировку с сульфид-селективным электродом проводят, начиная с раствора с наименьшей концентрацией сульфида 10^{-7} моль/дм^3 и далее в соответствии с методикой.

10.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОД МЕТОДОМ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Метод проточно-инжекционного анализа применяется на Уренгойском газоконденсатном месторождении для всех типов вод, выносимых эксплуатационными газовыми, газоконденсатными и нефтяными скважинами.

Измерительная система проточно-инжекционного анализатора состоит из анализатора, детектора и персонального компьютера, от которого система управляется посредством специальной программы, представляющей следующие возможности: автоматический забор проб, программирование количества инжекций одного образца и временных циклов, градуировку прибора, обработку результатов, хранение и передачу данных. Анализатор является двухканальной системой, снабженной двумя перистальтическими насосами, 8 каналов в каждом. Двухканальный инжекционный клапан снабжен байпасными спиралями, что обеспечивает непрерывность потока носителя и заборного потокообразца в момент поворота ротора клапана. Время, в течение которого инжектор остается в положении заполнения и инжектирования, можно программировать, а также можно устанавливать инжекционные объемы. Детектор – фотометрический измерительный блок, с которого аналитические сигналы поступают для обработки в компьютер. Система ПИА, характеризуется очень коротким временем отклика. Аналитические сигналы получаются за несколько секунд, что дает высокую производительность анализа. Объемы образца и расходы реагентов на анализ имеют порядок микролитров. Прибор внесен в Госреестр и Государственная поверка его осуществляется 1 раз в год.

Сущность метода заключается в том, что жидкий образец инжектируется в непрерывный движущийся поток жидкости-носителя и перемещается этим потоком по направлению к детектору. На пути к детектору образец смешивается с носителем и растворами реагентов и подвергается дисперсии (разбавлению).

Порядок смешения и дозировку пробы и реагентов с высокой точностью обеспечивают устройства анализатора и кемифолда. Образовавшийся окрашенный раствор потоком поступает в спектрофотометрический детектор анализатора и проходит через микрокювету.

Дисперсией образца можно управлять и адаптировать ее для конкретного типа анализа путем выбора объема инжекти-

руемого образца, скорости потока, длины реакционной спирали и внутреннего диаметра трубок.

Химическая реакция происходит в потокораспределительном блоке (кемифолде) при смешивании образца с потоками реагентов. Условия анализа поддерживаются одинаковыми, как для образцов, так и для стандартных растворов, приготовленных из государственных стандартных образцов (ГСО). Таким образом, концентрация образца определяется по отношению к соответствующим стандартным растворам с известным содержанием компонента, которые инжектируются таким же способом, как и образец.

Условия анализа поддерживаются одинаковыми как для образцов, так и для стандартов. Таким образом, концентрацию образца можно определить по отношению к соответствующим стандартам, которые инжектируются таким же способом, как и образец. Аналитические сигналы, преобразованные детектором, поступают на экран монитора ПК, от которого система ПИА управляется посредством специальной программы. Результаты анализа выдаются на экран монитора ПК визуально в графическом и цифровом значении.

Для выполнения измерений пригодны прозрачные неокрашенные воды, поскольку измерение выполняется спектрофотометрическим методом, и фоновая окраска воды может привести к искажению результатов анализа. Исходя из этого, перед выполнением измерений необходимо провести операции по подготовке проб к анализу, которые включают в себя:

отделение углеводородного слоя;

фильтрование;

измерение плотности и водородного показателя;

проведение качественной реакции на присутствие в пробе ионов железа, при необходимости – проведение устранения мешающего влияния железа;

устранение мешающего влияния окраски воды;

доведение pH среды пробы до необходимого значения;

разбавление (при необходимости) пробы, после проведения всех необходимых операций по устранению мешающего влияния других компонентов;

дегазация пробы.

Отбор проб

Отбор и хранение проб осуществляется в соответствии с требованиями СТП 05751745-32–96 п. 2 “Вода пластовая продуктивных горизонтов Уренгойского месторождения. Методы определения компонентного состава”.

Представляем две методики определения ионов основного компонентного состава воды проточно-инжекционным анализом – методику определения хлорности и общей жесткости.

Определение содержания хлоридов

Сущность метода. Проточно-инжекционный метод определения массовой концентрации хлор-ионов основан на фотометрировании окрашенного в красный цвет раствора, образовавшегося при взаимодействии хлор-иона с реагентом R_1 состава: роданистая ртуть, метанол (этанол), азотная кислота и водный нитрат железа. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации хлор-ионов.

Максимум светопоглощения соответствует длине волны $\lambda = 450$ нм.

Измерение массовой концентрации хлоридов выполняют проточно-инжекционным методом на анализаторе Fia Star 5012 фирмы Soc Trade.

Мешающие влияния. Определению хлоридов в пробе мешает присутствие железа в концентрации более 10 мг/дм^3. Качественное определение выполняют, если pH анализируемой пробы менее 6. К небольшому объему анализируемой воды (~10 см^3) добавить несколько капель концентрированного аммиака до pH ~8 (измерение pH индикаторной бумагой). При наличии железа появляется желтое или зеленое окрашивание пробы. Железо осаждают концентрированным аммиаком, добавляя его по каплям, оставляют примерно на 30 мин для выпадения осадка и отфильтровывают через фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Если вода, предназначенная для анализа хлоридов, после фильтрации имеет окраску, мешающую определению, то ее обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 200 см^3 пробы добавляют 6 см^3 суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Оставшийся объем воды подвергают анализу.

Измерение хлоридов выполняют при $5 < pH < 9$. В случае отклонения pH среды пробы от указанных величин проводят следующие операции:

если pH среды пробы менее 5, то ее нейтрализуют добавлением 0,1 н $NaHCO_3$;

если pH среды более 9, то пробу подкисляют 0,1 н раствором HNO_3.

Эти операции проводят с использованием магнитной мешалки для перемешивания пробы и иономера (любого типа) для измерения pH пробы. При нейтрализации и подкисления пробы pH доводят ~ до 7 ед. pH в строго фиксируемом объеме пробы и учитывают количество добавляемых реактивов для расчета коэффициента разбавления пробы. В случае, если количество добавляемых $NaHCO_3$ или HNO_3 незначительно (несколько капель), коэффициент разбавления пробы не рассчитывается, так как погрешность, вносимая в результат измерения за счет разбавления пробы, в данном случае будет незначительна.

После проведения всего комплекса операций по устранению мешающего влияния других компонентов пробу, при необходимости, можно разбавить, но не более, чем в 10 раз.

Далее, пробы дегазируют и приступают непосредственно к выполнению измерений.

Реактивы. Ртуть роданистая.

Железо (III) азотнокислое, 9-ти водное.

Натрий хлористый ГОСТ 4233–77.

Кислота азотная конц. ГОСТ 4461–77.

Спирт метиловый ГОСТ 6995–77 (или этиловый ректификованный ГОСТ 5962–67).

Аммиак водный 25 % раствор ГОСТ 3760–72.

Алюмокалиевые квасцы (алюминий-калий сернокислый) ГОСТ 4329–77.

Приготовление гидроокиси алюминия. 125 г алюмокалиевых квасцов $[Al\ K(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 см^3 концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.

Натрий двууглекислый ($NaHCO_3$), стандарт-титр, 0,1 н.

Кислота азотная, стандарт-титр, 0,1 н.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации “хч” или “чда”.

Приготовление градуировочных растворов. Растворы готовят на базе Государственных Стандартных образцов (ГСО). Используются ГСО с содержанием хлорид-ионов 100, 500 и 1000 мг/дм^3. При их отсутствии готовят основной стандартный раствор с содержанием хлорид-ионов 1 мг/см^3 по ГОСТ 4212–76 “Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа”.

Построение градуировочного графика для определения со-

держания хлорид-иона в диапазоне 10–1000 мг/дм^3 проводят по 7-ми точкам: 10, 50, 100, 250, 500, 750 и 1000 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают пипеткой 10 см^3 раствора ГСО с содержанием хлорид-иона 1 мг/см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 10 мг/дм^3 хлорид-иона.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 50 мг/дм^3 используют ГСО с содержанием компонента 100 мг/дм^3, который разбавляют 1:1 дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией 100 мг/дм^3 используют ГСО с данной концентрацией.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией 250 мг/дм^3 используют ГСО с содержанием хлорид-иона 500 мг/дм^3 и разбавляют в 2 раза дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 500 мг/дм^3 используют ГСО с данной концентрацией.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 750 мг/дм^3 берут 75 см^3 ГСО с содержанием компонента 1 мг/см^3, помещают в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с содержанием хлорид-иона 1000 мг/дм^3 используют ГСО с данной концентрацией.

Перед применением стандартные растворы фильтруют и дегазируют.

Хранят растворы в склянках с притертой пробкой.

При хранении растворов перед их использованием следует следить, чтобы в них не было помутнения, хлопьев, осадка. В противном случае раствор заменяют свежеприготовленным.

Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: приготовление вспомогательных растворов и подготовку прибора к работе.

Реактивы. Реагент R–1. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 0,31 г роданистой ртути, 75 см^3 метилового (или этилового) спирта, перемешивают в течение 5 мин, затем добавляют 350 см^3 дистиллированной воды, 1,7 см^3 концентрированной азотной кислоты и 15,5 г железа (III) азотнокислого 9-водного. Раствор перемешивают, используя электромешалку, до полного растворения реактивов и доводят объем до метки

дистиллированной водой. Раствор дегазируют, хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения 2 недели.

Из-за плохой растворимости роданистой ртути готовят раствор за сутки до применения.

Раствор носителя С−1.

Дегазированная дистиллированная вода.

Подготовка прибора. Подготовку установки к работе и монтаж кемифолда проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

Установить на базовом модуле анализатора потокораспределительный блок "кемифолд" 1 типа для общих фотометрических реакций. Подсоединить насосные шланги необходимого диаметра к флаконам с реактивами и носителями, а также к кемифолду подсоединить инжектор в соответствии с метками на трубках инжектора. Входную трубку от ячейки детектора присоединить к выходу кемифолда.

Установка на детекторе светофильтра с длиной волны 450 нм. Для определения массовой концентрации хлоридов в спектрофотометрический детектор анализатора устанавливается светофильтр. Поглощение раствора регистрируется на длине волны 450 нм, если в комплекте нет фильтра с соответствующим значением, подбирается фильтр с величиной длины волны ближайшей по значению к данному.

Проверка потоковой схемы. После соединения всех частей системы можно приступать к проверке потоковой схемы. Для этой проверки используют воду.

Прижимными винтами насоса отрегулируйте прижим трубок. Прижим трубок должен быть минимальным, обеспечивающим равномерный поток. Трубки нужно располагать так, чтобы в каждом держателе были трубки с минимально различающимися диаметрами. В системе не должно быть утечки.

Прокачайте воду через систему в течение 2−3 мин и следите за движением потоков. Остановите насосы. Установите растворы носителей и реагентов в соответствии с методикой.

Запуск на компьютере программы Super Flow Duo, с использованием руководства к программе для разработки метода по работе с программным обеспечением.

Выполнение измерений. При проведении измерений массовой концентрации хлорид-ионов выполняют следующие операции.

Трубку, подающую пробу в инжекционное устройство, помещают в сосуд с пробой и, спустя 5 с, дождавшись полного заполнения инжекционной петли, начинают определение, нажав клавишу F_2 "Инжекция". Далее процедура измерения

совершается автоматически. Через 30 с после начала измерений результат выдается на экран монитора. В соответствии с предусмотренными параметрами в меню "контроль/хранение образцов" выполняются 3 последовательных определения с точностью до тысячных долей мг/дм^3 содержания хлоридов в пробе, автоматически рассчитывается среднее значение содержания компонента.

Когда все образцы проанализированы, результаты измерений отпечатываются на принтере блока управления.

Выполнение калибровки. Необходимым условием определения массовой концентрации хлорид-ионов в пробах воды является построение калибровочного графика в соответствии с заложенными в программу при обучении метода значениями стандартных растворов.

В меню выбора метода ("Select method") выбирается имя "Chloride", присвоенное методу при создании. При работе с методом, для которого определены стандарты, программа всегда начинает работу с калибровки. После утвердительного ответа на вопрос о необходимости проведения калибровки, выполняется полная калибровка. Когда все стандарты проанализированы, программа рассчитывает и выводит на дисплей калибровочный график, используя заданное уравнение регрессии. Используя функциональные клавиши ПК, при удовлетворительном построении калибровочного графика, его можно принять и распечатать на принтере.

Калибровку проверяют 1 раз в 2 недели. Ежедневно, перед началом работы, проводят контроль точности измерений по 1–2 аттестованным смесям, приготовленных на основе ГСО 6687-93-6689–93.

При получении неудовлетворительных результатов контроля точности – выполнение полной калибровки.

Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений массовой концентрации хлоридов в водах производится автоматически системой Fia Star 5012. Проводится 3 последовательных измерения и за результат анализа принимается среднее арифметическое значение 3-х измерений. Значения результатов измерений выдаются на экран монитора вместе с величиной погрешности измерений.

Если расхождения между результатами параллельных определений превышают нормативные значения, программа автоматически выдает предупреждающий сигнал.

Определение общей жесткости методом проточно-инжекционного анализа

Определение проводят при массовой концентрации солей жесткости от 0,2 до 25,0 ммоль/дм^3.

Если массовая концентрация общей жесткости в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация общей жесткости соответствовала регламентируемому диапазону.

Проточно-инжекционный метод определения массовой концентрации общей жесткости основан на фотометрировании окрашенного в светло-сиреневый цвет раствора, образовавшегося при взаимодействии ионов кальция и магния с динатриевой солью ЭДТА в присутствии индикатора гидронафтола голубого.

Максимум светопоглощения соответствует длине волны λ = = 660 нм.

Изменение общей жесткости выполняют проточно-инжекционным методом на анализаторе Fia Star 5012 фирмы Soc Trede.

Мешающие влияния. Определение общей жесткости в пробе мешает присутствие железа в концентрации более 10 мг/дм^3. Качественное определение выполняют, если pH анализируемой пробы менее 6. К небольшому объему анализируемой воды (~10 см^3) добавить несколько капель концентрированного аммиака до pH ~8 (измерение pH индикаторной бумагой). При наличии железа появляется желтое или зеленое окрашивание пробы. Железо осаждают концентрированным аммиаком, добавляя его по каплям, оставляют примерно на 30 мин для выпадения осадка и отфильтровывают через фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Если вода, предназначенная для анализа общей жесткости, после фильтрации имеет окраску, мешающую определению, то ее обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 2000 см^3 пробы добавляют 6 см^3 суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Оставшийся объем воды подвергают анализу.

После проведения всего комплекса операций по устранению мешающего влияния других компонентов, пробу при необходимости, можно разбавить, но не более, чем в 10 раз.

Далее, пробы дегазируют и приступают непосредственно к выполнению измерений.

Реактивы. Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чда или хч.

Аммоний хлористый.

Аммиак водный, 25 % раствор.

Кальций углекислый.

Кислота соляная.

Трилон Б – этилендиамин – N, N, N, N, – тетрауксусной кислоты магниевый комплекс, динатриевая соль, 5 водный (ЭДТА).

Гидронафтол голубой (индикатор).

Алюмокалиевые квасцы (алюминий-калий сернокислый).

Магний сернокислый 7 водный.

Приготовление вспомогательных растворов

Приготовление реагента R–1. В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 0,3552 г ЭДТА, 0,18 г гидронафтола голубого и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор дегазируют, хранят в склянке с притертой пробкой из темного стекла. Срок хранения 1 нед.

Раствор носителя С–1. 20 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде, добавляют 180 $см^3$ 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 1 $дм^3$ в мерной колбе дистиллированной водой.

Раствор дегазируют и хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде во избежание потерь аммиака. Срок хранения 1 мес.

Перед применением с помощью иономера контролируют pH раствора и, при необходимости, доводят pH до 10,0–10,2 концентрированным раствором аммиака при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Приготовление гидроокиси алюминия. 125 г алюмокалиевых квасцов $[AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.

Качественную реакцию на хлор проводят на часовом стекле с раствором сернокислого бария или азотнокислого серебра.

Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные смеси готовят на базе Государственных Стандартных образцов (ГСО). Используются ГСО с содержанием ионов кальция (ГСО 5221–90) и магния (ГСО 5225–90) по 1 мг/$см^3$. При

их отсутствии готовят основные стандартные растворы с содержанием компонентов по 1 мг/см^3 по ГОСТ 4212–76 "Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа".

Готовят исходный стандартный раствор, состоящий из 3-х частей ГСО кальция и 1 части ГСО магния.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 поместить пипеткой 4 см^3 исходного стандартного раствора, добавить ~700 см^3 дистиллированной воды, 2–3 капли концентрированного раствора аммиака, проверить pH раствора индикаторной бумагой, смоченной дистиллированной водой. pH раствора должно быть ~6–8. Довести объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3. Полученный раствор содержит 0,232 ммоль/дм^3 ионов общей жесткости.

Аналогично готовятся остальные стандартные растворы: внести в мерную колбу необходимый рассчитанный объем исходного стандартного раствора, добавить дистиллированной воды 50–70 % от необходимого количества, довести pH раствора концентрированным раствором аммиака до ~6–8, довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Построение градуировочного графика для определения общей жесткости в диапазоне 0,232–17,390 ммоль/дм^3 проводят по 7-ми точкам: 0,232; 0,579; 1,159; 3,478; 5,797; 11,595 и 17,390 ммоль/дм^3.

Объемы исходного стандартного раствора и мерных колб, необходимые для приготовления градуировочных стандартных растворов, а также содержание общей жесткости в аттестованных смесях, представлены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Содержание общей жесткости в аттестованных смесях

Номер п/п	Содержание общей жесткости в смеси, ммоль/дм^3	Объемы, см^3		Относительная погрешность аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95, %
		исходного стандартного раствора	мерной колбы для приготовления	
1	0,232	4	1000	3,0
2	0,579	10	1000	3,0
3	1,159	2	100	3,0
4	3,478	6	100	3,0
5	5,797	10	100	3,0
6	11,595	20	100	3,0
7	17,390	30	100	3,0

Перед применением стандартные растворы фильтруют и дегазируют.

Хранят растворы в склянках с притертой пробкой.

Срок хранения растворов с содержанием общей жесткости 5,797–17,390 ммоль/дм^3 – один месяц, менее концентрированные растворы используют свежеприготовленными.

При хранении растворов перед их использованием следует следить, чтобы в них не было помутнения, хлопьев, осадка. В противном случае раствор заменяют свежеприготовленным.

Температура окружающего воздуха (20±5) °С.

Атмосферное давление (84–106) кПа.

Относительная влажность (80±5) %.

Частота переменного тока (50±1) Гц.

Напряжение в сети (220±10) В.

Построение калибровочного графика

Необходимым условием определения общей жесткости в пробах воды является построение калибровочного графика в соответствии с заложенными в программу при обучении метода значениями стандартных растворов.

При работе с методом, для которого определены стандарты, программа всегда начинает работу с калибровки. После утвердительного ответа на вопрос о необходимости проведения калибровки выполняется полная калибровка. Когда все стандарты проанализированы, программа рассчитывает и выводит на дисплей калибровочный график, используя заданное уравнение регрессии. Используя функциональные клавиши ПК, при удовлетворительном построении калибровочного графика, его можно принять и распечатать на принтере.

Калибровку проверяют 1 раз в неделю. Ежедневно, перед началом работы, проводят контроль точности измерений по 1–2 аттестованным смесям, приготовленных на основе ГСО 5221–90 и 5225–90.

При получении неудовлетворительных результатов контроля точности проводится выполнение полной калибровки по стандартным растворам в диапазоне измерений 0,232–17,390 ммоль/дм^3.

10.5. ТЕСТОВЫЕ НАБОРЫ[1] ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭКСПРЕССНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СОСТАВА ВОД

В основе предлагаемых экспрессных методик лежат классические методы (титриметрия и колориметрия), хорошо известные в практике химического анализа. Разработаны укомплектованные наборы химических реактивов, облегчающие проведение мобильных количественных химических определений воды (анализы 3 и 4 степеней точности) в полевых условиях, что позволяет избежать сложностей, связанных с транспортировкой и хранением проб.

Многочисленные отдельные реактивы в наборах объединены в небольшое число жидких концентратов и порошковых смесей. Дозировка реагентов выполняется в несколько стандартных приемов, что упрощает процесс проведения анализа и повышает его надежность. Расход реагентов минимален.

Дозировка жидких реагентов осуществляется отсчетом капель из капельной склянки или, при более крупных объемах, при помощи шприца. Порошковые реагенты дозируются ложками, вделанными в навинчивающиеся колпачки склянок.

Колориметрические методы снабжены специальными шкалами, выполненными в виде пластиковых карт или компараторов, представляющих собой вращающиеся диски с цветными пленками, вмонтированными в диск компаратора.

Для проведения титриметрических анализов в наборах имеются точные дозиметры капель, соответствующие пробирки и стаканы, что позволяет быстро проводить определения. Концентрация искомого вещества определяется по количеству капель реагента, пошедшего на титрование. Объем капель строго фиксирован. Для более чувствительных и точных определений используются специальные титрующие пипетки.

10.6. ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОТОМЕТРА SQ–118

Современная фотометрия в сочетании с соответствующей химической технологией обеспечивает экономичную реализацию широкого спектра анализов воды.

---

[1] Основной разработчик методик – фирма MERCK. Методики стандартизованы и имеют сертификаты об утверждении средств измерений.

Ориентированная на практическое изучение аналитическая система "Spectroquant" позволяет каждому пользователю выполнять высокочувствительный и точный анализ при рациональном соотношении "затраты – результаты". Центральным модулем аналитической системы "Spectroquant" является универсальный стандартный фотометр SQ–118, в котором жестко запрограммированы все специфические для методов параметры. Принцип измерения, как в любом фотометре, основан на реакции окрашивания исследуемой воды, в которую вступает специфический реагент с анализируемым компонентом. Интенсивность окрашивания измеряется на спектрофотометре и служит мерой концентрации измеряемого компонента. Фотометр SQ–118 разработан с особым учетом требований удобства анализа для пользователя. Это достигнуто за счет использования новейшей микропроцессорной технологии в сочетании с высококачественными электронными и оптическими узлами. Спектрофотометр автоматизирован таким образом, что настраивается на работу для детектирования соответствующего компонента путем нажатия кодового числа. Процесс проведения реакции и процедура измерения весьма просты. Результат нажатием кнопки выводится на цифровую индексацию. Прибор укомплектован всеми необходимыми реактивами для определения искомого компонента.

Использование готовых смесей реагентов, специально разработанных для проведения анализов, обеспечивает значительное сокращение времени анализа и его упрощение. Испытательные наборы "Spectroquant" для фотометрии содержит все реагенты, необходимые для проведения анализа.

10.7. ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОД МЕТОДОМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Сущность метода. Метод основан на использовании прибора RQ-флекс фирмы MERCK, который является уникальным переносным прибором, основанным на принципе рефлектометрии, и используется для анализа целой гаммы компонентов состава воды. В соответствии с принципом рефлектометрии (ремиссионная фотометрия) прибор измеряет интенсивность света, отраженного от пластиковой полоски с импергированным реактивом. Как в обычной фотометрии, разница в интенсивности падающего и отраженного света преобразуется в числовую величину. Основные достоинства прибора – карманный формат, хорошая точность измерения, простота и экс-

прессность анализа, что позволяет использовать прибор при проведении полевых количественных измерений. Для проведения измерений достаточно нескольких капель исследуемой жидкости, чтобы смочить измерительные полоски. Размеры прибора 19 × 8 × 2 см. Масса – 275 г.

Прибор RQ-флекс является частью системы Reflectoquant, которая состоит из следующих узлов: сам прибор, измерительные полоски, калибровочные полоски.

Для получения результата измерительные полоски погружаются в исследуемую жидкость, в результате реакции полоска изменяет цвет. Измерительная полоска вносится в измерительную камеру (носитель). Результат измерения высвечивается на дисплее и автоматически откладывается в памяти прибора (в мг/дм^3).

Метод применим для природных вод с низкой минерализацией.

10.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ АНАЛИЗАТОРОМ "КАПЕЛЬ"

"Капель" – система капиллярного электрофореза, "К-103 Р" предназначен для количественного и качественного определения состава проб веществ в водных и водно-органических растворах, природных водах, промышленных сточных водах, почвах.

Преимущества метода:

компактность прибора;

компьютерная обработка данных;

точность определения концентрации (до четвертого знака);

высокая пропускная способность;

минимальное количество пробы (0,25 см^3);

возможность определения концентрации веществ без предварительного разбавления;

отсутствие мешающих влияний других веществ.

Реализует чрезвычайно эффективный метод разделения и анализа смесей – капиллярный электрофорез. Методики сертифицированы Госстандартом (П-125/98) и Минприроды (ПНДФ 14.1:2.157–99) для питьевой, природной и сточной воды. Продолжительность анализа, включая подготовку пробы, – 15 мин, расход реактивов – 0,01 мл.

Рекомендован, как эффективный метод количественного определения гидрохимических компонентов, опробованный НИЛ ООС и ПС УНИПР ООО "Ямбурггаздобыча" для решения во-

просов по контролю загрязнения окружающей среды и рекомендуемый для внедрения при решении сходных задач. Разработчик – НПФ “Люмэкс”, г. Санкт-Петербург.

Приводим список компонентов, определяемых с помощью системы капиллярного электрофореза “Капель” в жидких средах и диапазон возможного измерения концентраций, выраженный в мг/дм^3 (табл. 10.5).

Кондиционирование колонки. Колонку устанавливают в хроматограф в соответствии с требованиями к монтажу и эксплуатации, затем кондиционируют ее, продувая газом-носителем – гелием, не присоединяя к детектору, при температуре 105 °С и расходе гелия 30 мл/мин в течение 5 ч. Затем колонку охлаждают и подключают к детектору.

Кондиционирование колонки необходимо периодически проводить после проведения серии анализов (порядка 60–80 проб) ВМР, в течение 3–4 ч. Температура кондиционирования колонки 105 °С, с расходом газа-носителя 30 мл/мин.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят согласно инструкции по монтажу и эксплуатации прибора.

Реактивы. Ацетон технический по ГОСТ 2603–79.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709–72.

Таблица 10.5

Список компонентов, определяемый при помощи системы капиллярного электрофореза “Капель”

Определяемый компонент	Символ	Диапазон применения, мг/дм^3	Регламентирующий документ
Хлориды	Cl^-	0,5–50	ПНДФ 14.1:2:4.157–99
Нитриты	NO_2^-	0,5–50	То же
Нитраты	NO_3^-	0,5–50	”
Фосфаты	PO_4^{3-}	0,5–50	”
Сульфаты	SO_4^{2-}	0,5–50	”
Фториды	F^-	0,25–25	”
Цезий	Cs^+	0,5–5	М-01-31–99
Калий	K^+	0,5–50	То же
Натрий	Na^+	0,5–50	”
Аммоний	NH_4^+	0,5–50	”
Литий	Li^+	0,01–5	”
Магний	Mg^{2+}	0,5–50	”
Кальций	Ca^{2+}	0,5–50	”
Стронций	Sr^{2+}	0,25–10	”
Барий	Ba^{2+}	0,05–10	”

Метанол ГОСТ 2222–78, стандартные образцы (СОП).

Диэтиленгликоль ГОСТ 10136–77.

Полисорб-1, фракция с частицами размером 0,16–0,25 мм.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 1500–2000.

Гелий газообразный ТУ 51-340–80.

При проведении анализа чередуются впуски анализируемой смеси и эталонного раствора, приготовленных весовым методом. Навеску для приготовления эталонного раствора отвешивают, исходя из предполагаемой концентрации анализируемой пробы.

Хроматограф выводят на рабочий режим, проверяют стабильность нулевой линии при максимальной чувствительности регистрирующего прибора.

Пробу водометанольного раствора объемом 1 мкл шприцом МШ-1 или ему аналогичным вводят в испаритель хроматографа. Переключение масштабов регистрации (чувствительности) в зависимости от концентрации определяемого компонента производят после полного выхода пика метанола (возврата пера КСП-4 на нулевую линию). После выхода пика воды записывают нулевую линию в течение 5 мин.

Операцию, описанную выше, повторяют 2 раза для вычисления среднего арифметического значения. Далее, останавливают диаграммную ленту и приступают к обсчету полученных хроматограмм.

10.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – метод физического разделения и анализа смесей, основанных на различном распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюентом). В основе методов разделения лежат фазовые равновесия.

Методы, предложенные для определения содержания метанола и диэтиленгликоля в растворе, основаны на использовании детектора по теплопроводности в изотермическом режиме хроматографирования пробы. Хроматографическое разделение углеводородных жидкостей и воды происходит по температурам кипения в трубках, заполненных сорбентом (колоночная хроматография).

Таблица 10.6

Условия проведения хроматографического анализа на содержание метанола и диэтиленгликоля

Параметр	Метанол	Диэтиленгликоль
Длина колонки, м	2	2
Внутренний диаметр, мм	3	3
Температура термостата, °С	85	
Температура термостата, °С	120	270
Температура испарителя, °С	110	270
Ток детектора, мА	150	
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	24–30	24–30
Скорость диаграммной ленты, мм/час	240	240
Объем пробы, см^3	0,001	0,001

Методика предназначена для определения содержаний метанола и диэтиленгликоля в природной воде, в водных растворах, выносимых эксплуатационными скважинами, на установках комплексной подготовки газа, в промышленных сточных водах, а также в конденсате и нефти в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 % масс.

В отличие от химических методов хроматография позволяет проводить определение искомых компонентов в случае, если состав органического растворителя не известен или при одновременном содержании метанола и ДЭГа, например, в сточных водах.

Методика позволяет установить оперативный экспресс-контроль за содержанием органических техногенных примесей (метанол, ДЭГ).

Отбор проб. Пробы воды, подлежащие проверке на содержание метанола и диэтиленгликоля, отбираются в сухие, чистые склянки вместимостью 0,5 дм^3 с герметичными завинчивающимися крышками. Пробы, подлежащие анализу, хранят в холодильнике, не допуская замораживания. Перед непосредственным вводом пробы в испаритель хроматографа анализируемый раствор отфильтровывают через фильтр "белая" лента для избежания засорения хроматографической колонки при пропускании через нее пробы.

Выполнение измерений. Для выполнения измерений используют газовый хроматограф ЛХМ–80 или другой с детектором ионизации пламени. Анализ проводят в изотермическом режиме (табл. 10.6).

Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха	(20±5) °С
Относительная влажность............	(80±5) %
Атмосферное давление................	(84–106) кПа
Частота переменного тока.............	(50±1) Гц
Напряжение в сети......................	(220±10) В

Условия выполнения измерений (температура, влажность, исключение попадания прямых солнечных лучей и т.п.) должны соответствовать указанным в эксплуатационной документации на используемые средства измерений.

Подготовка к выполнению измерений

Подготовка хроматографических колонок. Хроматографические колонки очищают от загрязнения путем промывания смесью органических растворителей из ацетона, петролейного эфира и этилового спирта, взятых в равных объемах. Колонки заливают смесью и оставляют на 2–3 ч, затем раствор сливают. Колонки промывают дистиллированной водой, продувают сушат в токе сухого чистого воздуха в течение 1–1,5 ч, после чего выдерживают в сушильном шкафу при 150–200 °С в течение 2-х ч. Охлажденные колонки продувают сухим, чистым воздухом в течение 3-х ч.

Подготовка насадки и заполнение колонки. Пористый полимерный сорбент полисорб-1 в объеме, превышающем на 10–12 % расчетный объем колонки, помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 $см^3$. Жидкую фазу ПЭГ-2000 или 1500 в количестве 25 % от массы твердого носителя растворяют в 30–40 $см^3$ ацетона до полного растворения на водяной бане при 35 °С. Затем этим раствором пропитывают полисорб-1. Содержимое тщательно перемешивают, после чего ставят фарфоровую чашку на песочную баню и при температуре 60–65 °С ацетон выпаривают при постоянном помешивании массы до полного исчезновения запаха.

Колонку заполняют любым способом, обеспечивающим ее однородную набивку. Для заполнения колонки один конец ее закрывают стекловолокном или уплотняющей сеткой и заполняют насадкой небольшими порциями при легком постукивании (вибрации), подключая к выходу колонки вакуумный насос. Когда колонка заполнится полностью, постепенно выравнивают давление с атмосферным, после чего другой конец колонки также закрывают стекловолокном или уплотняющей сеткой.

При определении ДЭГа во избежание необратимой адсорбции на стенки колонки наносится полиэтиленгликоль (молекулярный вес 13000–15000), 2%-ный раствор полиэтиленгликоля в хлороформе заливают в чистую сухую колонку и выдерживают в течение 12 ч, затем раствор сливают. Колонку устанавливают в термостат хроматографа и продувают гелием при температуре 120 °С 8–12 ч, затем заполняют полисорбом-1 с помощью вакуум-насоса. Для удобства заполнения сорбент и колонку охлаждают в холодильнике 1–2 ч.

Вычисление результатов измерения

Определение содержания искомого компонента (метанол, ДЭГ) X, выраженное в мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$X = S_x / S_{эт} \cdot d_{эт} / d_x \cdot C_{эт},$$

где S_x – площадь пика анализируемой пробы, мм^2; $S_{эт}$ – площадь пика эталона, мм^2; d_x – объем анализируемой пробы, см^3; $d_{эт}$ – объем пробы эталона, см^3; $C_{эт}$ – концентрация эталона, мг/дм^3.

Площадь пиков компонентов вычисляют по формуле:

$$S_{эт} = h \cdot a \cdot M,$$

где h – высота пика, мм; a – ширина пика, измеренная на середине высоты пика, мм; M – масштаб регистратора хроматографа.

За результат измерения принимается среднее арифметическое двух измерений, если расхождение между ними не превышают значений, указанных в руководстве к проведению анализа.

Для повышения точности анализа допустимо использовать метод добавок, а также готовые аттестованные смеси определяемых компонентов в воде.

10.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА[1] ЖИДКОСТЕЙ

Под составом подземных вод обычно подразумевается состав растворенных в них солей (минеральный состав). Иногда понятие состава трактуется шире и включает в себя состав органической, газовой, бактериальной и других составляющих. Что

[1] Раздел составлен по материалам Е.Я. Гаврилова, А.Д. Есикова, В.Г. Козлова, Г.И. Теплинского.

же касается самих молекул воды, то их состав обычно не рассматривается.

В конечном итоге наши представления о формировании подземных вод сводятся к формированию их химического состава. Эти понятия часто считаются синонимами. Вместе с тем, формирование химического состава подземных вод не равнозначно формированию самих подземных вод.

Изучать саму воду (формирование воды) можно только путем изучения изменений изотопного состава ее элементных частей – водорода и кислорода.

Изотопами называются атомы одного и того же элемента, отличающиеся массовыми числами, следовательно, явление изотопии обусловлено различным содержанием нейтронов в ядре при одинаковом числе протонов. Поведение молекул в химических и физических процессах связано с их энергетическим состоянием, которое выражается через колебательные частоты. Последние, в свою очередь, зависят от массы, поэтому различные изотопные молекулы будут вести себя по-разному, что приводит к изменению их соотношений в начальных и конечных продуктах взаимодействия.

В большинстве случаев в процессе разделения участвуют не отдельные атомы, а многоатомные молекулы и разница в массах относительно невелика. Однако даже небольшие различия приводят к ощутимому разделению изотопов, которое можно уверенно зафиксировать с помощью специальных приборов – масс-спектрометров.

Данные по изотопному составу воды выражают в виде величин δD и $\delta^{18}O$, где $\delta = \left(\frac{R_{\text{образца}}}{R_{\text{стандарта}}} - 1\right) \cdot 1000$, ‰.

Здесь R образца представляет собой D/H или $^{18}O/^{16}O$ в образце, а R стандарта – соответствующее отношение в стандарте. Измеряются не абсолютные величины отношений изотопов, а лишь относительные отклонения от изотопного состава стандартного вещества и выражаются эти отклонения в процентах (%) или промиллях (‰). Используется также коэффициент фракционирования или коэффициент разделения изотопов между фазами или химическими соединениями (вещество A и вещество B): $\alpha_{AB} = R_A/R_B$.

Самым распространенным и удобным является венский стандарт среднеокеанической воды, обозначенный V SMOW ($\delta D = 0$ и $\delta^{18}O = 0$). Использование современной океанической воды в качестве стандарта объясняется высокой однородностью ее изотопного состава. При этом принимается, что в фанерозое

изотопный состав океанической воды существенно не менялся. Можно полагать, что все доступные нам сегодня подземные воды когда-то были поверхностными. Следовательно, необходимо выяснить, какие же процессы приводят к формированию изотопного состава поверхностных вод.

Процессом, определяющим формирование изотопного состава атмосферных осадков, является конденсация водяного пара. Важное значение при этом имеет температура конденсации. Экспериментально установлена корреляция между концентрацией кислорода – 18, дейтерия в осадках и температурой воздуха. Корреляционная зависимость между δD и $\delta^{18}O$ для атмосферных осадков, построенная на основе обобщения большого числа среднегодовых атмосферных осадков, отобранных на глобальной сети метеорологических станций, была впервые установлена Крейгом (рис. 10.2).

Зависимость содержания тяжелых изотопов водорода и кислорода от температуры конденсации пара приводит к глобальным закономерностям распространения δD и $\delta^{18}O$ на поверхности планеты, которые выражаются в том, что концентрация тяжелых изотопов уменьшается с возрастанием широты и абсолютных отметок местности. Кроме того, температурная зависимость приводит к сезонным вариациям дейтерия и кислорода – 18 в атмосферных осадках, достигающих максимума летом и минимума зимой.

Следовательно, пользуясь уравнением Крейга, которое устанавливает связь между среднегодовыми значениями дейтерия и кислорода – 18 в глобальном масштабе, при интерпретации изотопных данных для гидрогеологических построений необхо-

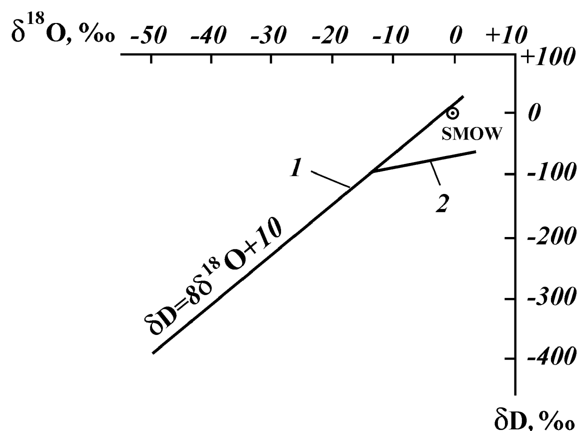


Рис. 10.2. Соотношение значений δD и $\delta^{18}O$ поверхностных вод:
1 – линия Крейга, метеорные воды; *2* – линия возможного расположения значений δD и $\delta^{18}O$ вод замкнутых бассейнов

димо учитывать особенности связи между D и ^{18}O для отдельных регионов.

Изотопный состав неглубоко залегающих подземных вод, питающихся за счет инфильтрации атмосферных осадков через зону аэрации, отражает средневзвешенные по сезонам года концентрации тяжелых изотопов в атмосферных осадках данного региона. Изменения изотопного состава подземных вод за счет обменных реакций в системе вода – порода в зоне активного водообмена практически не наблюдается.

Воды глубоких горизонтов в отсутствие инфильтрационного водообмена наследуют изотопный состав водорода и кислорода исходного бассейна седиментации. Погребенные седиментационные воды в последующем могут изменять свой изотопный состав. Наибольшее влияние на изменение изотопного состава воды в осадочных бассейнах оказывает изотопный обмен с водовмещающими породами при повышенных температурах. Эти процессы влияют главным образом на изменение изотопного состава кислорода подземных вод, так как в осадочной оболочке его содержание достигает 40 %, а водорода лишь 0,3 %. В условиях повышенных температур вода обогащается тяжелым кислородом за счет изотопного обмена с кислородсодержащими породами (известняками, силикатами и др.), у которых содержание тяжелого изотопа кислорода выше, чем у воды. Концентрация дейтерия с повышением температур исследуемых вод остается на уровне, соответствующем приблизительно его содержанию в атмосферных водах данного участка, либо увеличивается незначительно, в то время как концентрация ^{18}O резко возрастает с увеличением температур. В поверхностных же условиях содержание этих изотопов изменяется параллельно.

Необходимо отметить существенное влияние на формирование изотопного состава подземных вод процессов инфильтрационного водообмена. Учитывая, что изотопный состав вод морского генезиса значительно отличается от метеорных и что при смешивании вод их изотопный состав подчиняется аддитивному закону, можно по изотопному составу оценить долю инфильтрогенных вод. Следовательно, по изотопному составу можно определять степени гидрогеологической активности подземных вод, гидрогеологической закрытости структур, рекомендуемых под ПХГ и т.д.

Для нас наибольший интерес представляет возможность использования изотопных данных для оценки доли пластовых и конденсационных вод, поступающих вместе с газом в сепаратор.

Принципиальная возможность определения доли пластовых и конденсационных вод основана на фракционировании изотопов водорода и кислорода при фазовом переходе в системе жидкость – пар и количественной оценке соотношения изотопов в конденсационной воде. При этом необходимо измерение ряда параметров, характеризующих поступление паров воды в газовую залежь и их последующую конденсацию. Кроме того, необходимо знать изотопный состав водорода и кислорода в пластовой воде и в смеси конденсационной и пластовой воды.

Как отмечалось, определяющее значение в процессах разделения изотопных разновидностей молекул воды различной массы имеют фазовые переходы жидкость – пар, которые, в свою очередь, являются функцией химического состава раствора, его температуры и давления.

Не вдаваясь в сложные расчеты, которые могут быть предметом специального рассмотрения, отметим лишь, что попытка по изотопному составу водорода и кислорода в водах сепаратора расчетным путем оценить долю конденсационной и пластовой воды основывается на следующих допущениях. В пластовых условиях осуществляется фазовое и изотопное равновесие в системе жидкость – пар. Капельно жидкая вода, которая захватывается газом на забое скважины или в пределах депрессионной воронки и затем выносится на поверхность, полностью улавливается сепаратором. При конденсации пара в сепараторе осуществляется фазовое и изотопное равновесие между конденсатом и паром.

Отбор проб. В настоящее время отбор проб воды на изотопный анализ осуществляется по общепринятым методикам, как на водных, так и на газовых скважинах. Вместе с тем, отбор воды на газовых скважинах месторождений с высокой концентрацией кислых компонентов требует проведения специальных исследовательских работ с целью усовершенствования существующих методик отбора проб.

Сущность метода. Масс-спектрометром называется прибор для количественного и качественного определения состава и структуры веществ, изучения физико-химических процессов и явлений по спектрам этих веществ.

Первым масс-спектрометром в современном понимании следует признать прибор Демпстера, построенный им в 1918 г. Основная идея прибора Демпстера состояла в сочетании (комбинации) магнитного и электрического полей. Фактически на основе этой же идеи создавались и все последующие поколения приборов. В приборе Демпстера и других масс-спектрометрах образованные в источнике ионов положитель-

ные ионы исследуемого вещества ускоряются до одинаковой кинетической энергии продольным электрическим полем и разделяются на компоненты в поперечном магнитном поле, отклоняясь в нем на π рад (180 °) от первоначального направления (рис. 10.3).

Уравнение, называемое основным уравнением масс-спектрометра, имеет вид:

$$\frac{m}{c} = \frac{r^2 B^2}{2V},$$

где m – масса иона, г; c – заряд иона, единицы CGSE; r – радиус дуги окружности, по которой ион движется от щели S_1 (от источника) до щели S_2 (коллектора), см; B – индукция магнитного поля (Гаус – гс); V – разность потенциалов.

На практике удобнее пользоваться уравнением

$$r = \frac{144}{B}\sqrt{\frac{M}{Z} \cdot V},$$

в котором масса иона выражена не в граммах, а в массовых числах иона M, величина заряда не в единицах CGSE, а в зарядах электрона Z и величина V в вольтах (В).

Подобрав оптимальные значения V и B, можно задать иону такую траекторию, следуя по которой он, описав дугу окружности в π рад, пролетит сквозь щель S_2 и попадет в коллектор K. Траектория полета заряженной частицы, движущейся в

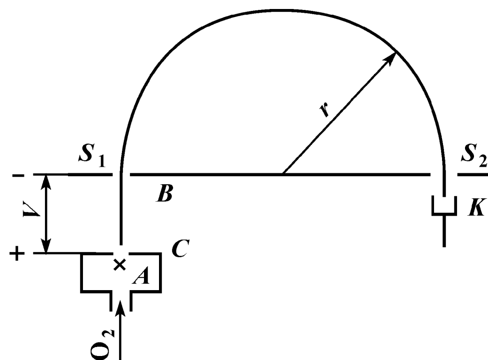


Рис. 10.3. Траектория положительно заряженного иона в масс-спектрометре:
A – область ионизации газа (крестом показана точка пересечения ионизирующего пучка электронов с плоскостью чертежа); B – пластина со щелями S_1 и S_2; C – пластина ионизационной камеры; K – коллектор; O_2 – анализируемый газ. Однородное магнитное поле расположено выше линии S_1–S_2 и имеет резкую границу по этой линии. Силовые линии магнитного поля перпендикулярны плоскости чертежа и направлены к наблюдателю

магнитном поле с индукцией B (Гаус – гс), будет определяться силой Лоренца и численной равной ей, но противоположно направленной центробежной силой.

Если из области ионизации A (источник ионов) выходят ионы с различным соотношением M/Z, то варьируя величиной V (электрическая развертка), или величиной B (магнитная развертка), или изменяя оба параметра одновременно, можно заставить различные ионы поочередно проходить сквозь щель S_2 на коллекторе K. Можно идти и по другому пути, поставив не один, а два-три коллектора.

Применительно к северным районам Западной Сибири был определен изотопный состав (δD и $\delta^{18}O$) поверхностных вод и вод газопродуктивных отложений (сеноманских и валанжинских). Расположение точек относительно линии Крейга позволяет по изотопному составу водорода и кислорода пластовых вод однозначно определять принадлежность воды к сеноманскому или валанжинскому водоносному горизонту.

Е.Я. Гавриловым, Г.И. Теплинским, В.Г. Козловым и другими учеными на примере Уренгойского и Медвежьего месторождений была рассмотрена возможность применения изотопных данных для того, чтобы определить долю пластовой и конденсационной воды в водах сепаратора.

Как уже отмечалось, для оценки соотношений пластовой и конденсационной воды в сепараторе необходимо знать значения δD и $\delta^{18}O$ пластовой и конденсационной воды. Располагая значениями изотопного состава пластовой и конденсационной воды, на диаграмме в координатах δD и $\delta^{18}O$ можно построить прямую, точки которой соответствуют изотопному составу смеси пластовой и конденсационной воды в различных пропорциях.

Значения, необходимые для расчета изотопного состава конденсационной воды сеноманских отложений Уренгойского и Медвежьего ГКМ, составляют соответственно: доля сконденсировавшегося пара 0,50 и 0,52; пластовая температура 35 и 36 °С, температура сепарации 18 и 20 °С и, следовательно, коэффициент фракционирования изотопов (α_0 и α_1) в системе жидкость – пар практически не различается. Поскольку приведенные параметры близки между собой, расчеты выполнялись по средним параметрам. Согласно расчетам изотопный состав конденсационной воды характеризуется величинами $\delta D_к = -86$ ‰ и $\delta^{18}O_к = -12{,}4$ ‰.

На диаграмме в координатах δD–$\delta^{18}O$ (рис. 10.4) представлена прямая *2* для смешивания конденсационных и пластовых вод сеноманских отложений, исходя из значений $\delta D = -61$ ‰

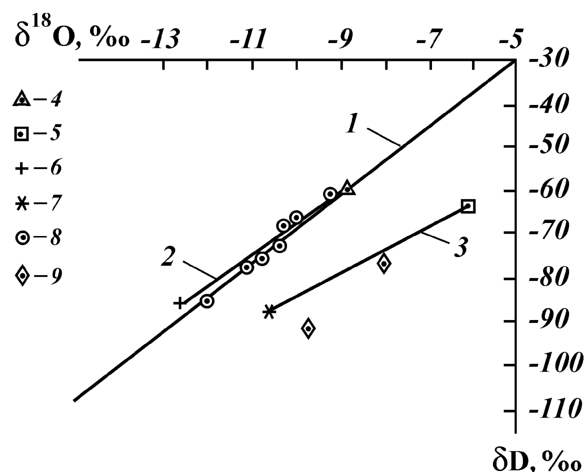


Рис. 10.4. Соотношение значений δD и $\delta^{18}O$ сепарационных вод Уренгойского и Медвежьего ГКМ:

1 – линия Крейга; *2* – линия смешения конденсационных и пластовых вод сеноманских отложений; *3* – линия смешения конденсационных и пластовых вод валанжинских отложений; *4* – рассчитанное среднее значение δD и $\delta^{18}O$ пластовой воды сеноманских отложений; *5* – рассчитанное среднее значение δD и $\delta^{18}O$ пластовой воды валанжинских отложений; *6* – расчетное значение δD и $\delta^{18}O$ конденсационной воды из сеноманских отложений; *7* – расчетное значение δD и $\delta^{18}O$ конденсационной воды из валанжинских отложений; *8* – измеренные значения δD и $\delta^{18}O$ вод сепарации из сеноманских отложений; *9* – измеренное значение δD и $\delta^{18}O$ вод сепарации из валанжинских отложений

и $\delta^{18}O = -8{,}8$ ‰ для пластовой воды и соответствующих значений, приведенных выше, для конденсационной воды. Как видно из рисунка, прямая *2* практически совпадает с линией Крейга *1*, а точки, полученные по экспериментальным данным для вод сепарации, располагаются вдоль прямой *2* с небольшими отклонениями. Последнее обстоятельство свидетельствует об удовлетворительном совпадении экспериментальных данных с теоретически ожидаемыми результатами.

На рис. 10.4 приведена также прямая *3* смешивания конденсационных и пластовых вод валанжинских отложений. Как видно из рисунка, прямая *3* также как и две точки, охарактеризованные значениями δD и $\delta^{18}O$, полученные для сепарационных вод, расположены правее линии Крейга *1*.

Наконец, в табл. 10.7 приводится изотопный состав водорода и кислорода сепарационных вод сеноманских отложений Медвежьего и Уренгойского месторождений, а также указана

Таблица 10.7

Изотопный состав водорода и кислорода сепарационных вод сеноманских отложений Медвежьего и Уренгойского ГКМ

ГКМ	Номер скважины	Интервал перфорации	Минерализация, г/л	δD, ‰	$\delta^{18}O$, ‰	Примесь пластовой воды, % расчет по δD
Медвежье	800	1107–1146	0,3	−79	−11,1	22
	716	1137–1180	5,8	−63	−9,2	90
	918	1082–1107	0,2	−96	–	0
	105	1100–1205	0,1	−78	–	30
	120	1097–1200	0,1	−93	–	0
	216	1143–1191	0,5	−70	−10,2	65
	713	1120–1160	0,1	−83	–	10
	208	1123–1178	0,35	−69	–	65
	210	1123–1184	0,37	−75	–	43
	609	1123–1156	0,2	−78	−10,8	32
	207	1146–1200	14,5	−67	–	75
	415	1154–1191	12,4	−68	−10,0	75
Уренгойское	6144	1207–1238	7,6	−74	−10,4	45
	9112	1197–1237	0,5	−87	−12,0	0
	251	1177–1196	0,1	−102	–	0
	275	1150–1180	0,2	−99	–	0

примесь пластовой воды в жидкости, выносимой из скважин, рассчитанная по δD. Из этой таблицы видно, что пропорции пластовой и конденсационной воды, оцененные по минерализации вод и изотопному составу водорода, существенно разнятся. Причина этого явления не вполне ясна, хотя при оценке по минерализации возникает немало осложнений. Тем не менее, совместное использование двух методик может принести положительные результаты.